

Marked-Up Version

Accurate English Translation of the description at page 2, line 18 to page 3, line 7 of PCT Application No. PCT/JP03/04469, which should have appeared at page 3, line 14 to page 4, line 13 of the present specification

In other words, the present invention provides a material for slush molding comprising a thermoplastic polyurethane resin (A) (hereinafter, may also be called a resin (A)) in which the difference (hereinafter, abbreviated as DST) between the softening starting temperature and the softening ending temperature (hereinafter, abbreviated as STi and STe, respectively) by the thermomechanical analysis penetration mode of the resin (A) is from 0 to 30°C and in which STi is 135 to 200°C. The resin (A) preferably comprises a polyurethane resin having a hard segment (A1) with a number average molecular weight of 200 to 2000 comprising ~~at least one species selected from the group consisting of~~ a diisocyanate (a1) having a symmetrical structure, and at least one species selected from the group consisting of a low molecular-weight diamine (a2) having a symmetrical structure^[1] and a low molecular-weight diol (a3), and a soft segment (A2) comprising a high molecular-weight diol (a4) with a number average molecular weight of 500 to 5000, with the content of hard segment in the resin being from 5 to 50% by weight, the content of aromatic rings in the resin being 35% by weight or less, and the content of aromatic rings and the content of urea groups satisfying the following equation (i):

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

wherein x represents the content (% by weight) of aromatic rings in the resin (A), and y the content (% by weight) of urea groups in the resin (A).

Accurate English Translation of the description at page 4, lines 14 to 26 of PCT

Application No. PCT/JP03/04469, which should have appeared at page 6, line 11 to
page 7, line 3 of the present specification

A thermoplastic polyurethane resin (A) in the present invention preferably comprises, for example, a polyurethane resin having a hard segment (A1) with a number average molecular weight (hereinafter, Mn) of 200 to 2000 comprising ~~at least one species selected from the group consisting of a diisocyanate (a1) having a symmetrical structure, and at least one species selected from the group consisting of a low~~ molecular-weight diamine (a2) having a symmetrical structure[,] and a low molecular-weight diol (a3), and a soft segment (A2) comprising a high molecular-weight diol (a4) with an Mn of 500 to 5000, with the content of hard segment in the polyurethane resin being from 5 to 50% by weight, the content of aromatic rings in the polyurethane resin being 35% by weight or less, and the content of aromatic rings and the content of urea groups satisfying the following relation (i):

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

wherein x represents the content (% by weight) of aromatic rings in the polyurethane resin, and y the content (% by weight) of urea groups in the polyurethane resin.

Accurate English Translation of the description at page 10 line 26 to page 11, line 6 of PCT Application No. PCT/JP03/04469, which should have appeared at page 14, line 21 to page 15, line 5 of the present specification

In the present invention, the Mn of a hard segment (A1) made up of ~~at least one species selected from the group consisting of the above-described diisocyanates (a1), and at least one species selected from the group consisting of the above-described diamines~~ (a2) and the above-described low molecular-weight diols (a3) is preferably from 200 to 2000, more preferably from 300 to 1000. From the viewpoint of a sharp melt properties, the Mn is preferably 200 or more, and from the standpoint of STi, the Mn is preferably 2000 or less. The Mn of the hard segment (A1) can be calculated from the following equation (ii).

Accurate English Translation of the claim 2 of PCT Application No. PCT/JP03/04469,
which should have appeared as original claim 2 (before preliminary amendment) at
pages 58 - 59 of the present specification:

2. The material for molding according to claim 1, in which said resin (A) comprises a polyurethane resin having a hard segment (A1) with a number average molecular weight of 200 to 2000 comprising ~~at least one species selected from the group consisting of a diisocyanate (a1) having a symmetrical structure, and at least one species selected from the group consisting of a low molecular-weight diamine (a2)~~ having a symmetrical structure^[1] and a low molecular-weight diol (a3); and a soft segment (A2) having a high molecular-weight diol (a4) with a number average molecular weight of 500 to 5000, with the content of hard segment in the resin (A) being from 5 to 50% by weight, the content of aromatic rings in the resin (A) being 35% by weight or less, and the content of aromatic rings and the content of urea groups satisfying the following relation (i):

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

wherein x represents the content (% by weight) of aromatic rings in the resin (A), and y the content (% by weight) of urea groups in the resin (A).

Accurate English Translation of the claim 4 of PCT Application No. PCT/JP03/04469,
which should have appeared as original claim 4 (before preliminary amendment) at
page 59 of the present specification:

4. The material for molding according to claim 2 or 3, in which

said hard segment (A1) is a hard segment having a number average molecular weight of 200 to 2000 and comprising ~~at least one species selected from the group consisting of a diisocyanate (a1) having a symmetrical structure, and at least one species selected from the group consisting of a low molecular-weight diamine (a2) having a symmetrical structure~~[1] and a low molecular-weight diol (a3') having a symmetrical structure.

ンストルメントパネルが提案されている。

しかし、該インストルメントパネルに従来のパネルに使用されている軟質のポリ塩化ビニル系粉末材料を使用すると、可塑剤の経時的な揮散による樹脂の脆化、収縮が起こるので、エアバッグ展開時にティアライン以外
5 の部分においても開裂が起きてしまう。このような問題点に対応するために適度に架橋された熱可塑性ポリウレタン樹脂材料が提案されている（例えば、特開 2001-40056 号公報）。しかしながら、上記提案によって問題点が充分改善されたとは言い難い。

従って、本発明は、スラッシュ成形時の溶融性を改良し、かつ、耐熱性
10 に優れたスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

また本発明は、ティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネルにおいて、広い使用条件においてエアバッグ展開時にティアラインに沿って開裂が起き、その他の部分で開裂が起きにくい表皮成形に適したスラッシュ成形用材料を提
15 供することを目的とする。

発明の開示

すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）（以下樹脂（A）ともいう）からなり、該樹脂（A）の熱機械分析針入方式による軟化開始
20 温度と軟化終了温度（以下それぞれ ST_i 及び ST_e と略記）の差（以下 ΔST と略記）が $0 \sim 30^\circ\text{C}$ であり、かつ ST_i が $135 \sim 200^\circ\text{C}$ であるスラッシュ成形用材料である。前記樹脂（A）としては、対称構造を有するジイソシアネート（a1）と、対称構造を有する低分子ジアミン（a2）、及び、低分子ジオール（a3）からなる群から選択される少なくとも
25 も 1 種とから構成される数平均分子量が $200 \sim 2000$ のハードセグメント（A1）と、数平均分子量が $500 \sim 5000$ の高分子ジオール（a

4) かななるソフトセグメント (A2) とを有するポリウレタン樹脂であり、樹脂中のハードセグメントの含有量が5~50重量%であり、樹脂中の芳香環含量が35重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式 (i) を満たすものが好ましい。

5 $-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6$ (i)

式中、 x は樹脂 (A) 中の芳香環含量 (重量%)、 y は樹脂 (A) 中のウレア基含量 (重量%) を表す。

本発明の成形用材料は、さらに、可塑剤 (B)、内部離型剤 (C)、添加剤 (D) を含むことができる。

- 10 また本発明は、該成形用材料を加熱成形してなる成形体；該成形用材料を加熱成形してなる自動車内装用スラッシュ成形表皮；該成形表皮からなる自動車内装材でもある。

さらに本発明は、該成形用材料を加熱成形する工程、及び、上記工程で得られた成形物に、エアバッグドア部開裂用のティアラインを意匠面に表
15 れないように形成する工程、かななる、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮の製造方法でもある。

図面の簡単な説明

- 20 図1は、実施例1で使用するウレタン樹脂粉末 (F1) のTMAチャートを示す。

図2は、比較例3で使用するウレタン樹脂粉末 (F8) のTMAチャートを示す。

- 25 発明を実施するための最良の形態

本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) は、STi (測定条件：

昇温速度 5℃/分、荷重 5 g、針直径 0.5 mm) が、135～200℃、好ましくは 145～180℃、さらに好ましくは 150～170℃である。135℃未満では表皮の耐熱性が悪化し、200℃を超えると成形温度における熱溶解性が悪くなる。

- 5 また熱機械分析針入方式による ΔST は、0～30℃、好ましくは 2～27℃、さらに好ましくは 3～25℃である。30℃を超えると溶解性及び耐熱性の両立ができない。このような小さい ΔST の樹脂はシャープメルト性を有する。

- 10 上記熱機械分析針入方式は、例えば、斎藤安俊著「物質科学のための熱分析の基礎」[1990年共立出版発行]350頁や日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」[(株)リアライズ社発行]68頁に記載された方法であり、また、特開平10-259369号公報に記載された方法である。

- 15 本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)としては、例えば、対称構造を有するジイソシアネート(a1)と、対称構造を有する低分子ジアミン(a2)、及び、低分子ジオール(a3)からなる群から選択される少なくとも1種とから構成される数平均分子量(以下Mn)が200～2000のハードセグメント(A1)と、Mnが500～5000の高分子ジオール(a4)からなるソフトセグメント(A2)とを有するポリウレタン樹脂であり、該ポリウレタン樹脂中のハードセグメントの含有量が
20 5～50重量%であり、該ポリウレタン樹脂中の芳香環含量が35重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式(i)を満たすポリウレタン樹脂が好ましい。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

- 25 式中、xはポリウレタン樹脂中の芳香環含量(重量%)、yはポリウレタン樹脂中のウレア基含量(重量%)を表す。

5 の脂環式ジオール、例えば 1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサ
ン、1, 4-シクロヘキサジオール；炭素数 8～15 の芳香脂肪族
ジオール、例えば p-キシリレングリコール等が挙げられる。

上記ジオール(a 3' 2)としては、例えば、ハイドロキノンのEO(2
5 ～6 モル)付加物、ビスフェノールAのEO(2～6 モル)付加物、ビス
フェノールFのEO(2～6 モル)付加物及びビスフェノールSのEO(2
～6 モル)付加物等が挙げられる。

上記ジオール(a 3' 3)としては、例えば、ハイドロキノンのTHF
(2～4 モル)付加物、ビスフェノールAのTHF(2～4 モル)付加物、
10 ビスフェノールFのTHF(2～4 モル)付加物及びビスフェノールSの
THF(2～4 モル)付加物等が挙げられる。

上記付加物(a 3' 4)としては、例えば、ジエチレングリコール、ト
リエチレングリコール等が挙げられる。

上記グリコール(a 3' 5)としては、例えば、ネオペンチルグリコー
15 ル等が挙げられる。

上記対称構造のジオール(a 3')として好ましいものは、エチレング
リコール、1, 4-ブタジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-
ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン及び1, 4-シクロヘキサン
ジオールであり、特に好ましいものは1, 4-ブタジオール、1, 6-
20 ヘキサジオール及び1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン
である。

上記ジアミン(a 2)と上記低分子ジオール(a 3)は、それぞれ単独
で用いることもできるが、ジアミン(a 2)とジオール(a 3)を併用す
るのが好ましく、そのモル比は(a 2)/(a 3)=0.5～10、とく
25 に1～5が好ましい。

本発明において、上記ジイソシアネート(a 1)と、上記ジアミン(a

2) 及び上記低分子ジオール (a 3) からなる群から選択される少なくとも 1 種とから構成されるハードセグメント (A 1) の M_n は、好ましくは 200 ~ 2000、さらに好ましくは 300 ~ 1000 である。シャープメルト性の観点から 200 以上が好ましく、STi の観点から 2000 以下が好ましい。ハードセグメント (A 1) の M_n は、下記計算式 (i i) から求めることができる。

[ジイソシアネート (a 1) の重量 + ジアミン (a 2) の重量 + ジオール (a 3) の重量] /

[ジイソシアネート (a 1) のモル数 - ジアミン (a 2) のモル数 - ジオール (a 3) のモル数] (i i)

また上記樹脂 (A) 中のハードセグメント (A 1) [ジイソシアネート (a 1) + ジアミン (a 2) + ジオール (a 3) の合計] の含有量は、表皮の耐熱性の観点から 5 重量% 以上が好ましく、STi の観点から 50 重量% 以下が好ましい。さらに好ましくは 8 ~ 40 重量%、特に好ましくは 10 ~ 30 重量% である。

4. 高分子ジオール (a 4)

高分子ジオール (a 4) は、好ましくは 500 ~ 5,000、より好ましくは 700 ~ 3,000 の M_n を有し、好ましくは重量平均分子量 (以下 M_w と略記) / M_n の比が 1.0 ~ 3.0、特に好ましくは 1.0 ~ 2.0 の比を有する。 M_n は、風合いと STi の観点から 500 以上が好ましく、シャープメルト性の観点から 5000 以下が好ましい。ジオール (a 4) の M_w 及び M_n は、溶媒として THF を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下 GPC と略記) 法で測定される。

上記ジオール (a 4) としては、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリシロキサングリコール、ポリブタジエングリコール、アクリルジオール、ポリマージオール (高分子量のジオール中でピニ

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) からなり、該樹脂 (A) の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、
5 かつ軟化開始温度が $135 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とするスラッシュ成形用材料。

- 10 2. 前記樹脂 (A) が、対称構造を有するジイソシアネート (a 1) と、対称構造を有する低分子ジアミン (a 2)、及び、低分子ジオール (a 3) からなる群から選択される少なくとも 1 種とから構成される数平均分子量が $200 \sim 2000$ のハードセグメント (A 1) と、数平均分子量が $500 \sim 5000$ の高分子ジオール (a 4) からなるソフトセグメント (A 2) とを有するポリウレタン樹脂であり、樹脂 (A) 中のハードセグメントの含有量が $5 \sim 50$ 重量%であり、樹脂 (A) 中の芳香環含量が 35 重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式 (i) を満たす
15 請求の範囲第 1 項記載の成形用材料。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

[式中、 x は樹脂 (A) 中の芳香環含量 (重量%)、 y は樹脂 (A) 中のウレア基含量 (重量%) を表す。]

- 20 3. 前記樹脂 (A) 中の芳香環含量 x が $5 \sim 25$ 重量%であり、芳香環含量とウレア基含量 y とが以下の関係式 (i') を満たす請求の範囲第 2 項記載の成形用材料。

$$-0.1x + 3 \leq y \leq -0.1x + 5 \quad (i')$$

- 25 4. 前記ハードセグメント (A 1) が、対称構造を有するジイソシアネート (a 1) と、対称構造を有する低分子ジアミン (a 2) 及び対称構造を有する低分子ジオール (a 3') からなる群から選択される少なくとも 1 種とから構成される数平均分子量が $200 \sim 2000$ のハードセグメント

である請求の範囲第2項又は第3項記載の成形用材料。

- 5 5. 前記ジアミン(a2)が、炭素数2~18の直鎖アルキレンジアミン、
ビス(2-アミノエチル)カーボネート、4,4'-ジシクロヘキシルメ
タンジアミン、シクロヘキサン-1,4-ジアミン、p-キシリレンジア
5 ミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン及び4,4'-
ジアミノ-ジフェニルメタンからなる群より選ばれる少なくとも1種で
ある請求の範囲第2項~第4項のいずれか記載の成形用材料。
- 10 6. 前記ジイソシアネート(a1)が、1,2-エチレンジイソシアネー
ト、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレン
ジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、ビス(2-
イソシアナトエチル)カーボネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタ
ンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、p-
キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリ
15 レンジイソシアネート、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネー
トからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第2項~第5
項のいずれか記載の成形用材料。
7. 前記ジアミン(a2)の残基が、前記ジイソシアネート(a1)の残
基と同一の構造を有する請求の範囲第2項~第6項のいずれか記載の成形
用材料。
- 20 8. 前記ジオール(a3)が下記一般式(1)、(2)、(3)のいずれ
かで示されるジオールである請求の範囲第2項~第7項のいずれか記載の
成形用材料。